

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-038464  
(43)Date of publication of application : 07.02.1990

(51)Int.CI. C09B 61/00  
A23L 1/272

(21)Application number : 63-188292 (71)Applicant : T HASEGAWA CO LTD  
(22)Date of filing : 29.07.1988 (72)Inventor : INAMI OSAMU  
TAMURA ITARU

#### (54) PRODUCTION OF STABLE DEODORIZED PAPRIKA PIGMENT

##### (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a deodorized paprika pigment stable to oxygen, heat, light or the like and free of any foreign taste and odor by bringing paprika oleoresin into contact with carbon dioxide in a supercritical state in the presence of a polar solvent.

CONSTITUTION: A deodorized paprika pigment is obtained by extracting paprika oleoresin with carbon dioxide in a supercritical state, for example, carbon dioxide at 20-40° C and 70-250atm. for 1-30hr, desirably, 3-20hr in the presence of a polar solvent, for example, an alcohol (most desirably, ethanol). The amount of the polar solvent used is 1-20wt.%, desirably, 2-10%, based on the amount of the carbon dioxide used. According to this process, odorous components and free fatty acids can be selectively removed from the pigment, and the obtained paprika pigment does not adversely affect the flavor of a base when added to an edible fat or oil, butter, margarine or the like, and can be desirably used as a red oily colorant of excellent stability.

#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## ⑫ 公開特許公報 (A)

平2-38464

⑬ Int. Cl. 5

C 09 B 61/00  
A 23 L 1/272

識別記号

A

庁内整理番号

7537-4H  
8114-4B

⑭ 公開 平成2年(1990)2月7日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 安定な脱臭バブリカ色素の製造方法

⑯ 特願 昭63-188292

⑰ 出願 昭63(1988)7月29日

⑱ 発明者 稲波 治 神奈川県川崎市中原区苅宿335 長谷川香料株式会社川崎研究所内

⑲ 発明者 田村 至 神奈川県川崎市中原区苅宿335 長谷川香料株式会社川崎研究所内

⑳ 出願人 長谷川香料株式会社 東京都中央区日本橋本町4丁目4番14号

㉑ 代理人 弁理士 小田島 平吉 外1名

明細書

## 1. 発明の名称

安定な脱臭バブリカ色素の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

超臨界状態又はその近傍の状態にある二酸化炭素とバブリカオレオレジンとを接触せしめることにより該バブリカオレオレジン中の臭気成分を抽出するに際し、該接触を、臭気成分を溶解し得る極性有機溶媒の存在下で行うことを特徴とする安定な脱臭バブリカ色素の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## (産業上の利用分野)

本発明は、バブリカオレオレジンから臭気成分を除去して安定な脱臭バブリカ色素を製造する方法に関し、更に詳しくは、超臨界状態又はその近傍の状態にある二酸化炭素とバブリカオレオレジンとを接触せしめることにより該オレオレジン中の臭気成分を抽出するに際し、該接触を、臭気成分を溶解し得る無毒性の極性有機溶媒の存在下で行うことを特徴とする異味異臭

が除去され、且つ、酸素、熱、光などに対して安定な脱臭バブリカ色素の製造方法に関する。

## (従来の技術)

超臨界状態の流体を用いる抽出方法は、有機溶媒を用いる従来の抽出法に比べ、低温で行えること、抽出後抽出流体の温度又は圧力をわずかに変えることによって抽出成分を分離することができること、エネルギーコストが低いこと等の多くの利点を有している。

そのため、近年殊に、一般的に熱に対して不安定な天然色素類の抽出、濃縮、精製、脱臭などに効果的に利用されており、例えば、カロチノイド系、ジケトン系、ポルフィリントン系その他のものを含む色素原料とヘキサン、アセトンなどの溶剤とからなる均質系において含有色素を溶剤に移行させ、これに炭酸ガス、窒素ガス、プロパンなどを添加し、これを臨界圧以上の状態にし、溶剤を分離タンクに導き、抽出成分を分離する色素の製造法が開示されている(特開昭60-176563号公報)。

また、パブリカオレオレジンを高圧二酸化炭素を用いて抽出処理を行い、臭気成分を抽出する第一工程と、この第一工程で臭気成分が除去された抽残を超臨界二酸化炭素を用いて抽出処理し、黄色系色素及び油脂を主成分とする抽出液と赤色系色素に富んだ抽残に分けることからなる天然色素の濃縮方法も提案されている（特開昭61-268762号公報）。

さらに、粉碎したパブリカ果莢を抽出槽に投入して、超臨界状態の炭酸ガスと常温近傍の温度領域において接触させ、パブリカ果莢中の精油と黄色系色素を抽出分離すると共に脱臭する第一抽出分離工程と、前記第一抽出分離工程において、精油と黄色系色素とを抽出し、かつ脱臭したパブリカ果莢を、再び常温近傍の温度領域において、超臨界状態の炭酸ガスに接触させ、赤色系色素を抽出分離する第二抽出分離工程とからなるパブリカ果莢からのパブリカオレオレジンの抽出分離方法が開示されている（特開昭63-39966号公報）。

-3-

（課題を解決するための手段）

本発明者等は上記の欠点を解決すべく鋭意研究したところ、超臨界状態又はその近傍の状態にある流体とパブリカオレオレジンとを接触せしめることにより、該パブリカオレオレジン中の臭気成分を抽出除去するに際して、該接触を、臭気成分及びその前駆物質を溶解し得る極性有機溶媒の存在下で行うことにより、臭気成分を選択的に抽出除去し、しかもパブリカ色素の安定性に何の悪影響を与えることなく容易に脱臭パブリカ色素を得ることができることを見いだし本発明を完成するに至った。

かくして、本発明によれば、超臨界またはその近傍の状態にある二酸化炭素とパブリカオレオレジンとを接触せしめることにより、該パブリカオレオレジン中の臭気成分を抽出するに際し、該接触を、臭気成分を溶解し得る極性有機溶媒の存在下で行うことを特徴とする安定なパブリカ色素の製造方法が提供される。

動植物材料から超臨界状態の流体を用いて有機

これら従来提案された方法に見られるように、超臨界状態又はその近傍の流体は、パブリカオレオレジンまたはパブリカ色素を抽出、脱臭、濃縮及び精製するための優れた手段といえよう。

（発明が解決しようとする課題）

しかしながら、本発明者等の研究によれば、上記の如き超臨界状態又はその近傍の流体で処理したパブリカ色素は、臭気は著しく改善されるが、一方では色素の安定性が極度に悪くなるという重大な欠点があることが分かった。

さらに、パブリカオレオレジン中に存在し、該パブリカオレオレジンの変敗臭発生の重要な原因物質である遊離脂肪酸は、従来公知の超臨界状態又はその近傍の流体で単純に抽出処理してもなかなか除去することができず、完全に除去するには長時間を要するという欠点がある。

本発明の目的は、超臨界状態の流体で脱臭処理して尚且つ安定性に優れ、しかも従来方法による欠点を解決した脱臭パブリカ色素を提供するにある。

-4-

質を抽出する際に、水、エチルアルコール、エチルエーテル等の溶剤をエントレーナーとして添加することは知られている。しかしながらパブリカオレオレジンと超臨界状態の流体を接触させて臭気成分を抽出除去するに際して、極性有機溶媒を添加することにより、得られる脱臭パブリカ色素の安定性が飛躍的に向上する等ということはこれまで全く知られていない。

以下、本発明について、さらに具体的に説明する。

本発明で利用するパブリカオレオレジンとは、パブリカ (*Capsicum annuum L.*)の実(果莢)をヘキサン、塩化メチレンなどの溶媒で抽出し、溶媒を除去して得られる暗赤色粘稠な液体で、その主成分は、例えば、カプサンチン、β-カロチン、オラキサンチン、カプソルビン、クリプトキサンチン、ビオラキサンチン等とからなり、そのほかにトリグリセリドなどの油脂を含有し、また臭気成分としては、例えば、2-メトキシアルキルビラジン、遊離脂肪酸等を含有するといわれている。

本発明の超臨界状態又はその近傍の状態にある二酸化炭素による抽出方法それ自体は、超臨界流体を用いる従来技術の方法とほぼ同様にして実施することができる。例えば、二酸化炭素の臨界温度(31.1°C)及び臨界圧(72.8気圧)近傍の温度、圧力条件にある二酸化炭素を用いて抽出することができる。殊に、例えば圧力75気圧以上及び温度32°C以上の超臨界状態の二酸化炭素を好ましく例示することができる。

また、例えば、圧力30~70気圧、温度0~25°Cの液化状態の二酸化炭素、さらには、例えば圧力75気圧以上及び温度0~30°Cの亜臨界状態の二酸化炭素も利用することができる。

本発明の方法は、上記の超臨界状態又はその近傍の状態にある二酸化炭素による抽出を、臭気成分を溶解し得る極性有機溶媒の存在下で行うこととする。

かかる極性有機溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、グリセリン、プロピレングリコール等のアルコール類を挙げることができる。殊

-7-

選択することができるが、例えば、温度約10~約50°C及び圧力約70~約300気圧、好ましくは、温度約20~約40°C、圧力約70~約250気圧の範囲内で、使用する二酸化炭素の所望の状態に応じた温度及び圧力を採用することができる。

抽出時間も原料パブリカオレオレジンの前記した如き特性によって適宜に選択することができるが、例えば、約1時間~約30時間、好ましくは約3時間~約20時間の如き抽出時間を例示することができる。

抽出は、搅拌、二酸化炭素の連続的吹込みなどによって行うことができる。

抽出終了後、臭気成分及び極性溶媒を含有した二酸化炭素流体を分離槽に導き、超臨界抽出に常用されている方法、例えば圧力を下げる方法(等温法)、温度を変化させる方法(等圧法)或いは分離槽中に抽出された溶質を吸着するような吸着剤を充填しておく吸着法など、抽出条件に応じた適宜の分離手段を採用することにより、脱臭パブ

リエタノールは無毒性で最も好ましく例示することができる。これらの極性有機溶媒は、無水物であっても或いは、例えば、約1~約20%程度の水を含む含水溶媒であってもよい。

極性有機溶媒の使用量は、パブリカオレオレジンの濃度、臭気の程度によって異なるが、一般的には二酸化炭素の使用量に対して約1~約20重量%、好ましくは約2~約10重量%の如き使用量を例示することができる。

極性有機溶媒を抽出槽に導入する方法としては、例えば極性溶媒及びパブリカオレオレジンを別個に抽出槽に入れる方法；極性溶媒とパブリカオレオレジンとを予め均一に混合しておいて抽出槽に入れる方法；或いはパブリカオレオレジンを仕込んだ抽出槽に抽出剤の二酸化炭素を供給する際に、一定の速度で連続的に供給しながら抽出する方法等を用いることができる。

抽出条件は原料のパブリカオレオレジンの種類、パブリカ色素の濃度、パブリカ臭の強度等処理すべきパブリカオレオレジンの特性に応じて適宜に

-8-

リカ色素を回収することができる。分離された二酸化炭素は液化槽に輸送して再利用することができる。

抽出槽から回収したパブリカ色素は、殆ど無臭に近く、従来提案による脱臭パブリカ色素と同程度か或いは更に匂いのないものであった。

#### (発明の作用)

本発明の方法によれば、超臨界状態又はその近傍の状態にある二酸化炭素とパブリカオレオレジンとを接触せしめることにより、該パブリカオレオレジン中の臭気成分を抽出するに際して、該接触を、臭気成分を溶解し得る極性有機溶媒の存在下で行うことにより、得られる脱臭パブリカ色素の安定性を、画期的に改善することができる。

その理由は必ずしも明らかではないが、従来提案されている方法においては、パブリカオレオレジン乃至パブリカ色素を単に超臨界状態の二酸化炭素等によって抽出していた結果、該パブリカオレオレジン乃至色素中に本的に存在している天然の抗酸化性物質、例えば、トコフェロール類等

が臭気成分と共に除去されるために、酸素、熱及び光による酸化、褪色を受け易くなるのに対し、本発明の方法では、極性有機溶媒を添加することにより、抽出の選択性が高まり、臭気成分及び遊離脂肪酸が選択的に抽出除去され、パプリカオレオレジン中の抗酸化性物質が濃縮されて残存すると同時に、異臭発生の原因物質である不安定な遊離脂肪酸が除去するために脂質の安定性が向上し、得られるパプリカ色素の安定性が保たれると推測される。

さらに、極性有機溶媒の添加により、パプリカオレオレジン中の臭気成分及び遊離脂肪酸の抽出効率が向上する結果、抽出時間が大幅に短縮され、経済的に有利なだけでなく、パプリカ色素の受けたダメージも最小にとどめることができる。

以下、実施例により本発明の数々の実施例を更に具体的に説明する。

#### (実施例)

##### 実施例 1

内容積 5 ℥ の抽出槽にパプリカオレオレジン (

-11-

タノールを回収した。抽出槽に残った脱臭パプリカ色素 (520 g ; 色価 180,000) はパプリカ特有の臭気が無く、常温で 3ヶ月 保存後も脂肪酸の酸敗臭はなかった。

##### 実施例 3

内容積 5 ℥ の抽出槽にパプリカオレオレジン (色価 100,000) 1 kg を仕込み、高压液体二酸化炭素 (抽出槽: 壓力 250 kg/cm<sup>2</sup>、温度 40 °C ; 二酸化炭素供給量 3.0 kg/h) 及びエントレーナーポンプによりメタノールを 0.15 kg/h の割合で供給しながら 10 時間抽出を行った。抽出槽を常温に戻し、抽出残のパプリカオレオレジンを取り出しロータリーエバボレーターを用いて残留するメタノールを除去し、脱臭パプリカ色素 700 g を得た。得られたパプリカ色素はパプリカ特有の臭気が殆ど感じられず、その色価は 132,000 であった。このパプリカ色素は、常温で 3ヶ月 保存後も脂肪酸の酸敗臭を発生せず極めて安定であった。

##### 比較例 1 (従来法)

色価 100,000) 1 kg を仕込み、超臨界二酸化炭素 (抽出槽: 壓力 250 kg/cm<sup>2</sup>、温度 40 °C ; 二酸化炭素供給量 3.0 kg/h) 及びエントレーナーポンプにより 90% エタノールを 0.15 kg/h の割合で供給しながら 5 時間抽出を行った。抽出槽を常温に戻し、抽出残のパプリカオレオレジンを取り出しロータリーエバボレーターを用いて残留するエタノールを除去し、脱臭パプリカ色素 800 g を得た。得られたパプリカ色素はパプリカ特有の臭気が殆ど感じられず、その色価は 120,000 であった。

#### 実施例 2

内容積 5 ℥ の抽出槽にパプリカオレオレジン (色価 100,000) 1 kg を仕込み、高压液体二酸化炭素を用いて 壓力 200 kg/cm<sup>2</sup>、温度 25 °C、二酸化炭素供給量 3.0 kg/h 及びエントレーナーポンプにより 95% エタノールを 0.15 kg/h の割合で注入しながら 10 時間抽出を行った。その後、エタノールの注入を止め、引き続き 4 時間同じ条件で抽出を行い抽出槽内のエ

-12-

内容積 5 ℥ の抽出槽にパプリカオレオレジン (色価 100,000) 1 kg を仕込み、超臨界二酸化炭素 (抽出槽: 壓力 250 kg/cm<sup>2</sup>、温度 40 °C ; 二酸化炭素供給量 3.0 kg/h) を用いて 5 時間抽出を行った。抽出槽を常温に戻して抽出残の脱臭パプリカオレオレジン 840 g を得た。その色価は 114,000 であった。このパプリカオレオレジンを常温で 3ヶ月 保存したところ不快な脂肪酸の酸敗臭が認められた。

#### 実施例 4

実施例 1 で得られた脱臭パプリカ色素 (色価 120,000) 8.3 部をポリグリセリン脂肪酸エステル 2% を含有するグリセリン溶液 91.7 部と混合し、ホモジナイザーを用いて乳化し、水溶性パプリカ色素液を調製した (本発明品)。

同様に、比較例 1 で得られた脱臭パプリカオレオレジン 8.7 部をポリグリセリン脂肪酸エステル 2% を含有するグリセリン溶液 91.3 部を用いて乳化し、本発明品と同程度の色調を有する水溶性パプリカ色素液を調製した (比較品)。

-13-

これらの色素液をそれぞれ水に 0.1 % 添加した着色液を調製し、透明なガラスびんに詰めて日光照射試験を行い耐光性を比較した。その結果を表 1 及び表 2 示す。

表 1 (本発明品の耐光性)

	L	a	b	Δ E
日光照射前	42.0	12.1	26.5	-
照射 1 時間	43.1	11.8	25.3	1.7
照射 2 時間	45.3	10.9	24.8	3.9

表 2 (比較品の耐光性)

	L	a	b	Δ E
日光照射前	41.8	12.3	26.5	-
照射 1 時間	44.3	11.9	24.3	3.4
照射 2 時間	55.2	0.3	4.1	28.7

表 1 及び表 2 の結果から明らかに如く、本発明品は直射日光に 2 時間曝しても僅かに褪色しただけであったが、比較品は 2 時間後には殆ど白色に

近いまでに褪色した。

(発明の効果)

本発明の方法によれば、パブリカオレオレジンを超臨界状態又はその近傍の二酸化炭素で脱臭処理したにもかかわらず、極めて安定性のよいパブリカ色素が得られる。従って本発明によって得られるパブリカ色素は、従来の超臨界流体処理されたパブリカ色素に比較し、高価な天然抗酸化剤或いは安全性に疑問をもたれている合成抗酸化剤の使用を省略ないし大幅に削減することができる。

本発明によって得られるパブリカ色素は食用油脂類、バター、マーガリン、ワックス類等の油性材料に添加しても基材の風味に全く悪影響を与える、安定性に優れた油性着色剤として好適に利用することができる。

また、該色素を精油、食用油脂、S A I B 等の油性材料と混合し、例えばアラビアガム、テンブン誘導体その他の多糖類又は界面活性剤を用いて調製した乳化液は、清涼飲料水、薬用ドリンク類、冷菓類、調味料類、総菜類、水産練製品その他

あらゆる飲食品に褪色安定性に優れた好ましい赤色ないし橙赤色を賦与することができ、且つ、パブリカ臭のマスキング等の必要もなく、少量のフレーバー使用量で所望の香気を賦与することができる。

特許出願人 長谷川香料株式会社

代理人 弁理士 小田島平吉

(外 1 名)

